

PAT-NO: JP02000178774A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000178774 A
TITLE: DOUBLE CORROSION PREVENTIVE WIRE AND ITS
PRODUCTION
PUBN-DATE: June 27, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

| | |
|---------------------|---------|
| NAME | COUNTRY |
| MORIMITSU, MASAYUKI | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| | |
|--------------------|---------|
| NAME | COUNTRY |
| TOKYO SEIKO CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP10361229

APPL-DATE: December 18, 1998

INT-CL (IPC): C23F015/00, C23C028/00 , C23F011/00 , C09D005/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To exhibit excellent corrosion resistance by forming a Zn-Al alloy plating layer having a specific aluminum concentration and baking-finishing the outer periphery with a thermoplastic polyester resin to prevent the generation of stripping or crack caused by the post processing such as torsional work.

SOLUTION: The Zn-Al alloy plating layer 2 having 6.0-12.0% Al concentration and 30-90 μm thickness is applied on a wire 1 composed of iron wire or steel wire having 1.0-10.0 mm and air shot blast treatment is applied thereon. Next, a continuous resin layer 3 having 50-200 μm and excellent in adhesion property is formed by electrostatically powder-coating with resin

powder of
polyethylene isophthalate copolymer containing 8-20 mol% isophthalic
acid and
having a specific viscosity of 0.7-1.0 and baking by high frequency
heating at
a surface temp. of 260-300° together with atmospheric heating at
100-250°. The multiplier effect of excellent corrosion
resistance by the
Zn-Al plating layer and corrosion resistance of the polyester resin
layer is
exhibited.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178774

(P2000-178774A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 2 3 F 15/00 | | C 2 3 F 15/00 | 4 J 0 3 8 |
| C 2 3 C 28/00 | | C 2 3 C 28/00 | A 4 K 0 4 4 |
| C 2 3 F 11/00 | | C 2 3 F 11/00 | G 4 K 0 6 2 |
| // C 0 9 D 5/08 | | C 0 9 D 5/08 | |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-361229

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998. 12. 18)

(71) 出願人 000003528

東京製綱株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番14号

(72) 発明者 盛光 雅之

茨城県新治郡霞ヶ浦町中央5707 東京製綱
株式会社研究所内

(74) 代理人 100072408

弁理士 黒田 泰弘

Fターム (参考) 4J038 DD061 NA03 NA12 PA03

PA19 PB05 PC02

4K044 AA02 AB04 BA10 BA21 BB03

BC02 CA11 CA53

4K062 AA01 BC13 CA02 EA02 FA13

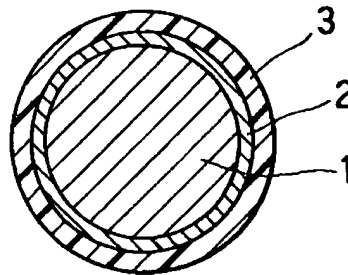
FA16 GA01 GA10

(54) 【発明の名称】 2重防食ワイヤおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】捻じり、撚り合せ、編網などの後加工によっても健全な状態を保持でき、厳しい腐食環境におかれても十分な耐食性を発揮することができる高耐食性の2重防食ワイヤおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】ワイヤにZn-Al合金めっき層を形成し、該Zn-Al合金めっき層の外周に焼付け塗装された熱可塑性ポリエステル樹脂層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ワイヤにアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっき層を形成し、該Zn-A1合金めっき層の外周に焼付け塗装された熱可塑性ポリエステル樹脂層を形成したことを特徴とする2重防食ワイヤ。

【請求項2】熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚さが50～200μmである請求項1に記載の2重防食ワイヤ。

【請求項3】ワイヤの表面にアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっきを施し、ついでこの合金めっきの表面をエアショットブラストした後、静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させ、ついで加熱溶融して樹脂を焼付け、水冷することを特徴とする2重防食ワイヤの製造方法。

【請求項4】加熱溶融を、高周波加熱と雰囲気加熱を併用して行なう請求項3に記載の2重防食ワイヤの製造方法。

【請求項5】ワイヤの表面にアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっきを施し、ついでこの合金めっきの表面をエアショットブラストした後一次加熱を行い、次いで静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させ、ついで二次加熱して樹脂を焼付け、水冷することを特徴とする2重防食ワイヤの製造方法。

【請求項6】一次加熱を高周波加熱で行い、二次加熱を雰囲気加熱で行なう請求項5に記載の2重防食ワイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は2重防食ワイヤおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金網、フェンス、ネット、かごマットなどの材料として使用される鉄製または鋼製のワイヤ（以下ワイヤという）の表面にZnめっきを施したものは周知であり、また、Znよりも耐食性を増すためにZn-A1合金めっきを施すことも公知である。また、Znめっきワイヤの耐食性を向上するため、めっきの表面に塗装を施したり、塩化ビニール樹脂、ポリウレタン等を被覆したものも公知である。このうち、後者の被覆ワイヤはそれなりの耐食性が得られる。しかし、ワイヤやこれを加工した製品が、海水や潮風にさらされる場所や、塩水流入河川や酸性水河川といった厳しい腐食環境で使用される製品たとえば、護岸のための岩石を充填した籠マットや蛇籠類であるような場合には、従来技術によってもいまだ耐食性が不十分で、耐用年数が短くなるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のような問題点を解消するために創案されたもので、その目的とするところは、捻じり、撚り合せ、編網などの後加工に

よっても健全な状態を保持でき、厳しい腐食環境におかれても十分な耐食性を発揮することができる高耐食性の2重防食ワイヤおよびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明の2重防食ワイヤは、ワイヤにアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっき層を形成し、該Zn-A1合金めっき層の外周に焼付け塗装された熱可塑性ポリエステル樹脂層を形成したことを特徴としている。前記熱可塑性ポリエステル樹脂層は50～200μmの厚さであることが好ましい。

【0005】また、本発明による2重防食ワイヤの製造方法は、ワイヤの表面にアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっきを施し、ついでこの合金めっきの表面をエアショットブラストした後、静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させ、ついで加熱溶融して樹脂を焼付け、水冷する工程としたことを特徴としている。前記加熱溶融は、高周波加熱と雰囲気加熱を併用し、前者を一次加熱として、後者を二次加熱として行なうことが好ましい。また、本発明の2重防食ワイヤの製造方法は、ワイヤの表面にアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっきを施し、ついでこの合金めっきの表面をエアショットブラストした後、一次加熱を行い、次いで静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させ、二次加熱して樹脂を焼付け、水冷する工程としたことを特徴としている。この方法において、一次加熱を高周波加熱で行い、二次加熱を雰囲気加熱で行なうことが好適である。なお、本発明における「ワイヤ」は、材料としての鉄線、鋼線のほか、それらを捻りあわせたり、撚合したり、編成したりしたロープ状のものや金網類も含むものである。

【0006】

【作用】ワイヤは表面にアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっき層を有しているため耐食性にすぐれ、さらにこのZn-A1合金めっき層の上に熱可塑性ポリエステル樹脂層を形成しており、該熱可塑性ポリエステル樹脂層は粉体塗装法で施されているので、平滑で均一な厚さとなり、強固な密着性によりZn-A1合金めっき層と一体化し、すぐれた耐候性と強固な密着性の劣化が少ない。したがって、傷がついてもその箇所からの腐食の拡がりを抑止することができるものである。特に、熱可塑性ポリエステル樹脂層を50～200μmの厚さにとすると、ピンホールの発生がなく、焼付けのための加熱による影響も生じず、アルミ濃度が6.0～12.0%であることとあいまって後加工の曲げによる剥離、亀裂の発生もない。

【0007】本発明の2重防食ワイヤの製造法（第1方法）は、ワイヤの表面にアルミ濃度が6.0～12.0%のZn-A1合金めっきを施し、ついでこの合金めっ

きの表面をエアブラストした後、静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させるので、めっき層と樹脂との強い密着性を確保することができるものである。また、静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させ、加熱溶融して樹脂を焼付けするので、所望の厚さで均一な樹脂層を形成することができる。この加熱溶融工程を高周波加熱と雰囲気加熱を併用して実施した場合には、めっき表面と樹脂外周面の内外からの加熱形態となるため樹脂の溶融効率がよく、均一になる効果が得られる。

【0008】本発明の2重防食ワイヤの製造方法(第2方法)は、ワイヤの表面にアルミ濃度が6.0~12.0%のZn-Al合金めっきを施し、ついでこの合金めっきの表面をエアブラストした後、一次加熱する。この一次加熱は高周波加熱で行なう。これにより表層のみが急速加熱され、それが内部に熱拡散して均一な温度状態となる。そしてこの状態で静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させるので、めっき層と樹脂とが極めて密着し、樹脂は溶融してZn-Al合金めっきと一体化する。次いで、二次加熱好ましくは雰囲気加熱を行う。これにより樹脂層の外周側から加熱されるため、樹脂層の厚さ方向で温度勾配がほとんどなく、均一に加熱される。したがって、平滑で均一な厚さの樹脂層を形成することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施態様を添付図面に基いて説明する。図1は本発明による2重防食ワイヤを模式的に示している。1はワイヤであり、所望の径たとえば1.0~10.0mmの鉄線あるいは鋼線からなっている。2は前記ワイヤ1の表面に施されたZn-Al合金めっき層である。該Zn-Al合金めっき層はAl濃度6.0~12.0%を有している。Al濃度の下限を6.0%としたのは、めっきの耐食性と、加工性すなわち、樹脂被覆した後に編網にしたり撚り合わせたりする加工の際のめっき層の剥離や亀裂の発生を防止するために最低限必要であるからであり、上限を12.0%としたのは、これ以上の濃度では耐食性は良好であるものの、加工性が低下するからである。Zn-Al合金めっき層の厚みは、一般に30~90 μ mが好ましい。

【0010】3は前記Zn-Al合金めっき層2の表面に焼付塗装法により被覆された熱可塑性ポリエステル樹脂層である。本発明者は、熱可塑性ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニール、ナイロン、ポリエチレンなどの樹脂について、屋外耐久性、絶縁耐力、耐衝撃性、耐寒性、接着力、耐酸性、耐水性、ガスバリア性を実験した。これら被覆樹脂との比較において、熱可塑性ポリエステル樹脂は最も上記特性が優秀であり、特に耐侯性にすぐれ、長期の屋外使用での劣化がなく、まためっき層との密着性が高く、傷がついてもその箇所からの腐食の拡がり小さいため、すぐれた耐食性を持ってい

ることがわかった。そこで熱可塑性ポリエステル樹脂を被覆することにしたものである。

【0011】熱可塑性ポリエステル樹脂としては、代表的には飽和ポリエステル樹脂、すなわち、イソフタル酸成分が8~20モル%を含み、固有粘度0.7~1.0の結晶性の熱可塑性ポリエチレンイソフタレート共重合体からなるものが用いられる。イソフタル酸成分が8%未満では密着性が損なわれ、20%を越えると結晶性が低下する。粘度を限定したのは、結晶性の進行を抑制しつつ良好な流動性によってめっき層の表面を被覆するには高い分子量の重合体であることが必要だからである。

【0012】前記熱可塑性ポリエステル樹脂層3は塗布方式でなく、静電焼付け塗装で形成されたものである。これは均一な厚さと密着性を確保するために好都合であるからである。熱可塑性ポリエステル樹脂層3の厚さは、50~200 μ mより好ましくは80~120 μ mである。厚さの下限を50 μ mとしたのは、樹脂の粒径の関係から50 μ m以下に薄くするとピンホールが発生してしまうからであり、上限を200 μ mとしたのは、これ以上の厚さは静電塗装では困難であるとともに、均一な加熱が困難だからである。偏肉比すなわち最大厚みと最小厚みの比は、2.5以下が好ましい。偏肉比の上限を2.5としたのは、これ以上では防食性に問題が生ずるとともに、後加工での均一性が困難となるからである。

【0013】次に本発明による2重防食ワイヤの製造法について説明する。図2ないし図7は本発明による2重防食ワイヤの製造法(第1方法)の工程を示しており、まず、本発明は対象とするワイヤにZn-Al合金めっきを施す。このZn-Al合金めっきは、Znめっきよりも耐食性にすぐれるためこれを採用したものであるが、さらにこれに加えて、後述する樹脂の焼付けのための加熱時における合金層の発達が生じにくいためである。すなわち、Znめっきではその後に粉体塗装を施して焼付けを行なった場合、鉄-亜鉛合金層が成長して厚くなり、これが原因で2重防食ワイヤを編網などのため加工したときに、曲げ部の外側の塗膜下部のめっき表面に亀裂等が発生して耐食性が低下するとともに、被覆樹脂との密着性が損なわれる。これに対して、Zn-Al合金めっきは、合金層と下地との間にごく薄いFe-Zn-Alからなる3相合金の膜が生成され、この界面間の金属の拡散が抑制され、合金層の発達が抑制されると考えられる。

【0014】かかるZn-Al合金めっきは、慣用の溶融めっき方式で行なえばよい。すなわち、Znめっき浴とAlめっき浴を直列状に配して線条本体1を順次これらの浴中を通し、その後合金化処理を行なう2槽式でもよいが、好適には、ZnとAlを混合した浴中に線条本体1を通したのち合金化処理する1槽式を採用す

10

20

30

40

50

る。めっき条件は通常のものでよく、たとえば、浴温435～460℃、線速20～30m/minなどに設定して行なえばよい。

【0015】ただ、浴中のAl濃度は5～12%とすることが必須条件である。これは、耐食性と加工性の双方の特性を満たすためであり、特に加工性は後述する樹脂の焼付け時の熱的影響があるため適切な範囲とする必要があり、上記範囲は、実験によって知見した結果による。すなわち、直径が4.0mmの鉄線につき、浴のAl濃度を種々に設定し、めっき条件：440℃、線速20～30m/minにてZn-Al合金めっきを施し、めっき*

*付着量300g/mm²の試料を得た。それぞれの試料につき、塩水噴霧試験2000時間による腐食減量を測定して耐食性を評価した。それとともに、各試料につき、樹脂焼付け温度に相当する温度(280℃)に加熱し、この加熱の前後で巻き付け試験を行い、めっきの剥離、亀裂を目視で観察した。巻き付け試験は直径4mmの棒にめっき線を8回巻き付けることによって行なった。この結果を下記表1に示す。表中、×は不良、△はやや良、○は良を示す。

【0016】

【表1】

| 項目 | 試験方法 | Al濃度 (%) | | | |
|-----|--------------------------|----------|-------|----------|-------|
| | | 0 | 1-5.9 | 6.0-12.0 | >12.0 |
| 耐食性 | 塩水噴霧試験 | 200 | 60 | 30 | 40 |
| | 腐食減量 (g/m ²) | | | | |
| 加工性 | 巻付試験 | | | | |
| | 加熱前 | × | △ | ○ | ○ |
| | 加熱後 | × | ○ | ○ | ○ |

【0017】この表1から、Al濃度が6.0～12.0%の場合に、耐食性が良好であるとともに、加工性も良好であることがわかる。Al濃度が12.0%を超えるものは加工性は良好であるものの、耐食性については劣っている。この知見から本発明はZn-Al合金めっきのAl濃度を6.0～12.0%に規定したものである。

【0018】次に、前記Zn-Al合金めっきの表面にエアショットブラストで細かい凹凸を形成する。図3

(a)(b)はこれを模式的に示している。1は下地としてのワイヤ、2はZn-Al合金めっき層、12は合金めっき層とワイヤ表面間のFe-Zn-Al合金層であり、4はZn-Al合金めっき層2の外面に形成された凹凸である。かかる処理は、Zn-Al合金めっき層2と後述する被覆樹脂との強固な密着性を得るためであり、エアショットブラストを用いた理由は、表面を研磨することと凹凸をつけるためである。かかるエアショットブラストは、具体的には、アルミナなど硬質セラミック製の研削材を圧縮エアを媒体としてめっき層に噴射し衝突させることにより行なえばよい。より具体的には、前段で得られたZn-Al合金めっきワイヤをサブライボビンから繰り出して閉鎖断面の通路を挿通して移動させながら、閉鎖断面の通路壁に円周を3等分ないし5等分した位置に装着したノズルから3方向ないし5方向から硬質セラミック製の研削材をブラストすればよい。エアブラスト条件は、たとえば、エア圧0.4MPa、流量2.5Nm³/min、研削材粒度200μmなどとすればよい。

【0019】以上のようにエアショットブラストによりめっき表面に凹凸を施したZn-Al合金めっきワイヤは、洗浄して清浄化し、次に、熱可塑性ポリエステル樹脂※50

20※脂粉末の静電粉体塗装を行なう。これは所望厚さで均一に熱可塑性ポリエステル樹脂を塗装することに加え、溶剤を使用しないため環境破壊をしない利点があるからである。この工程は、具体的には、前述したイソフタル酸成分が8～20モル%を含み、固有粘度0.7～1.0の結晶性の熱可塑性ポリエチレンイソフタレート共重合体からなる融点240～250℃の飽和ポリエステル樹脂粉末が使用される。粉末の平均粒径は50～180μmのものが好適である。

【0020】かかる工程は、静電流動法によって行われる。この方法としてはたとえば静電吹付けが用いられ、図4のように、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末30を荷電させ、エアガンによりZn-Al合金めっき層2に吹付けることによって行われる。これにより、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末30はエアショットブラストを施されて無数の凹凸4が散在しているめっき表面に静電気により付着させられる。付着量は後の加熱溶融によって被覆厚さ50～200μmが得られる量である。

【0021】ついで、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末30を静電塗装したZn-Al合金めっきワイヤを加熱し、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末30を加熱溶融して焼付ける。この加熱溶融工程において、高周波加熱あるいは雰囲気加熱のみの加熱によって樹脂を溶融することは可能であるが、高周波加熱のみで溶融を行なうと、次のような問題が生ずる。すなわち、高周波加熱はめっき表面からの加熱であり、線径が太いと体積が大きいため、加熱温度を樹脂の融点より若干高くすれば、樹脂が溶融するのに必要な熱量が得られるが、線径が細くなると体積が小さいため必要な熱量を得るためには加熱温度を上げなければならなくなり、加熱温度を上げ過ぎると樹脂が熱で劣化してしまうため、あまり高い温度にする

ことが不可能である。また、雰囲気加熱のみによって溶融を行なうと、次のような問題が生ずる。すなわち、雰囲気加熱は被覆表面（外側）からの加熱であり、樹脂の融点より若干高い温度で行なえばよいが、熱媒体が雰囲気であるため昇温時間を含めた加熱時間が必要であり、加熱時間が長くなる。加熱時間を短くするには温度を上げる必要があるが、これも高周波のみの場合と同じく樹脂が劣化するため限度がある。そこで本発明は、一次加熱として高周波加熱を、二次加熱として雰囲気加熱を用いるのである。このような2種の加熱方法の併用により、加熱時間を短くすることができ、これはまた製造ライン長を短くする利点がある。また、高周波加熱はめっき表面側からの加熱であり、雰囲気加熱は被覆表面からの加熱であるから、こうした内外からの加熱により樹脂の溶融効率がよくなり、樹脂をごく短時間で均一に加熱、溶融することができる。

【0022】高周波加熱は、図7のように高周波加熱炉5を使用し、この高周波加熱炉中を前工程の終えたZn-Al合金めっきワイヤWを走行させながら、Zn-Al合金めっきワイヤの表面温度を260～300℃となるように高周波を印加する。表面温度が260℃以下では樹脂が溶融しないため不可であり、300℃以上では樹脂が熱分解を起こして劣化するためこれもまた適当でない。加熱時間は1～3秒である。図5はこのときの状態を模式的に示しており、ワイヤの表面が加熱されるため熱可塑性ポリエステル樹脂粉末30はこれに接している下層から溶融し、めっき層のエアショットブラストによる凹凸4に流入してくさびのように食い込む。

【0023】次に、雰囲気加熱はたとえば図に示す熱風循環炉6を使用して行なう。熱風循環炉6は、ワイヤが挿通する断熱トンネル60に間隔を置いて2本の循環用ダクト61、62の両端を接続し、循環用ダクト61、62の途中に熱風発生機63を介在させ、一方の循環用ダクト61から断熱トンネル60内の雰囲気気を吸引し、それを熱風発生機63で昇温して他方の循環用ダクト62から断熱トンネル60内に吹き込む構造のものである。雰囲気としては温度：100～250℃の空気が用いられ、高周波加熱炉を通過したZn-Al合金めっきワイヤは連続的にこの高温雰囲気中を通過することにより加熱される。加熱時間は5～20秒である。

【0024】こうした高周波加熱と雰囲気加熱を併用した場合には、前段の高周波加熱によりめっき表面が加熱されこれに接しあるいは接近する樹脂が溶融されて次第に伝播する半溶融状態となり、後段の雰囲気加熱が外側からの加熱であるため、完全に溶融され、平滑化が進む。したがって、熱可塑性ポリエステル樹脂は加熱溶融して厚さが50～200μmの範囲内で均一な厚さを有し、かつ偏肉の少ないまたピンホールのない連続樹脂層3となる。次に、こうして加熱溶融された熱可塑性ポリエステル樹脂は水冷され、巻き取られる。水冷工程はオ

ーバーフロー式の水冷槽によって連続的に行なえばよい。かくして図6に示すような2重防食されたワイヤが得られる。この2重防食ワイヤは、Zn-Al合金めっき層2によるすぐれた耐食性と、めっき層と密着性のよい外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層3の耐食性の相乗効果によりきわめて良好な耐食性を有する。かかるワイヤはそのまま使用されるのはもちろん、捻じられたり、撚られたり、あるいは編網される。

【0025】図8は本発明の2重防食ワイヤの製造法（第2方法）の工程を示している。この方法は、ショットブラストによる表面処理を行い、図3のような処理物を得る工程までは第1方法と同じであるが、ショットブラストにより表面処理したワイヤをすぐに静電粉体塗装せずに、塗装前に一次加熱を行なってZn-Al合金めっき層2を加熱する。この一次加熱は高周波加熱法が好適である。この加熱法の詳細は前記第1方法で説明したとおりであるから、詳細はこの説明を援用する。かかる塗装前に高周波加熱を行なうことにより、ワイヤは表層が加熱され、それが内部に熱拡散して均一な加熱状態となる。そして、この状態で次に静電流動法によって、図4のように、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末30を荷電させ、エアガンによりZn-Al合金めっき層2に吹付けることによって塗装が行われる。この吹付けにより樹脂粉末30はあらかじめ加熱されているZn-Al合金めっき層2に接するため溶融し、めっき層のエアショットブラストによる凹凸4に流入してくさびのように食い込み、それより上（外周側）の粉末は伝熱によって半溶融状態となる。

【0026】そして、次に二次加熱を行なう。この加熱は雰囲気加熱で行われることが好ましい。雰囲気加熱の詳細については第1方法と同じであり、この工程では、樹脂粉末30は層の外表面側から加熱されるため完全に溶融されて平滑化が進む。したがって、熱可塑性ポリエステル樹脂は加熱溶融して厚さが50～200μmの範囲内で均一な厚さを有し、かつ偏肉の少ないまたピンホールのない連続樹脂層3となる。その後、第1方法と同じように冷却されることにより、図6に示すような2重防食されたワイヤが得られる。

【0027】本発明はめっきとしてZn-Al合金めっきを採用し、樹脂の可塑化のための加熱処理方式として、前記のように高周波加熱と雰囲気加熱を併用するため、加熱によるめっき部分の合金層の発達が無くなり、加工時の曲げ等によってめっきの剥離や亀裂が生じない。また、Zn-Al合金めっき層2は塗装前の処理でエアショットブラストにより凹凸を形成しているため、熱可塑性ポリエステル樹脂被覆層3との密着性がよく、しかも、焼付け工程において、高周波加熱と雰囲気加熱を併用するため短時間の加熱となり、熱による樹脂の劣化がないため、剥離や膨れも生じない。したがって、すぐれた耐久性を長期にわたって維持することがで

きる。

【0028】第1方法は塗装後に高周波加熱などにより急速加熱するため、めっき表面の酸化皮膜の生成の心配がない利点を有している。第2方法は、塗装前に高周波加熱してワイヤ全体が均一に加熱された状態となるので、第1方法よりも熱量的に余裕が得られ、第1方法と同一線速で被覆を行なった場合には、より細い線径まで被覆が可能となる利点がある。たとえば、線速20m/minとし、高周波加熱3秒、雰囲気加熱12秒の条件で種々の線径の前記めっきワイヤに被覆を行なった場合、第1方法では線径3.6mmφ以上であったが、第2方法では線径2.0mmφ以上で良好な2重防食ワイヤ可能であった。もとより、線速を遅くすれば、被覆可能な線径はもっと細いものにし得る。また、粉体塗装前にワイヤが予め加熱され、付着した樹脂が随時溶融するので樹脂の劣化が少ない利点もある。

【0029】

【実施例】実施例1

線径4mmの鉄線に1槽式によりZn-Al合金めっきを施した。該Zn-Al合金めっきの条件は、Al濃度10%、浴温440℃、線速25m/minとした。得られたZn-Al合金めっきの厚さは60μmであった。次に、上記Zn-Al合金めっき鉄線に飽和ポリエステル樹脂被覆をインラインで連続的に施した。鉄線の線速は20m/minとした。第1工程として、平均粒径80μmのアルミナ粉を使用してエアショットブラストを行なった。エアブラスト条件は、0.4MPaのエア圧、流量25Nm³/min、3方向とした。これにより表面粗度10μmを得た。

【0030】飽和ポリエステル樹脂としては、イソフタル酸成分が15モル%共重合した固有粘度0.9のポリエチレンイソテレフタレート重合体(平均粒径120μm)の粉末を使用し、これを負極に帯電させ、エアにより走行中の前記ブラスト処理済み鉄線に全周より吹付け、電気的吸引力により0.13g/m付着させた。続いて一次加熱として、線速20m/minで高周波加熱炉を通過させ、めっき表面温度290℃を得た。続いて、二次加熱として、雰囲気中に空気を使用して230℃に保持した熱風循環炉を通過させて加熱し、飽和ポリエステル樹脂を加熱溶融させた。熱風循環炉からでたワイヤを20℃の水を満たした水槽に通過させ、巻き取った。以上の工程により、膜厚100μmの飽和ポリエステル樹脂被覆層を得た。この被覆層を顕微鏡で目視したところピンホールは皆無であり、サンプリングした結果、偏肉比は1.8であった。

【0031】得られた2重耐食性ワイヤを性能試験した。比較のため、鉄線にZnめっきを施し、その表面に厚さ400μmの塩化ビニール被覆を施したもの、鉄線にZnめっきを施し、その表面に前記条件にて飽和ポリエステル樹脂被覆層を施したものをそれぞれを作成し

た。前者をサンプル3とし、後者をサンプル4とする。

【0032】塩水噴霧試験：試験期間3000時間とした。サンプル1(本発明)は被覆のままとし、サンプル2(本発明)とサンプル3(比較例1)およびサンプル4(比較例2)は被覆を削って15mm(長さ)×3mm(幅)程度の傷を付け、めっき表面を露出させた。その結果、サンプル1は白錆および腐れはまったくなく健全な状態であった。サンプル2は傷部分に白錆の発生が確認されたが、その他の部分は健全であった。これは樹脂被覆層の密着性が高いため、腐食が円周方向広がらなかったことによる。サンプル3は傷部分に赤錆が見られ、かつ被覆が全体に膨張していた。これは被覆下で腐食が進行していることによるものである。サンプル4はめっき露出面には白錆が発生しており、周辺の被覆にふくまみが確認された。上記結果から本発明はすぐれた耐食性が得られることがわかる。

【0033】野外暴露試験：サンプル1, 3, 4について試験前に被覆にクロスカットの傷を入れ、それらを海岸から20mの位置にサンプルを配し、4年間暴露した。その結果、本発明のサンプル1は外観は光沢を維持し、めっきとの密着性が保持され、Zn-Al合金めっきには異常が生じていなかった。サンプル3は外観においてカット部が剥離しており、密着性は指でしごとく簡単に剥離してしまつた。めっきには白錆が発生していた。サンプル4は一部の被覆が消失し、めっきには白錆が発生していた。以上の点から、本発明の2重防食ワイヤは高い耐候性と良好な密着性によりすぐれた耐食性が得られることがわかる。

【0034】3)加工性を見るため、被覆を削らないサンプル1, 2, 3, 4につき、ワイヤ径にて曲げを施し、ついで、曲げ部分を樹脂に埋込み、長手方向に沿って半割し、断面観察を行なった。その結果、サンプル1, 2は曲げ部の外側のめっき表面にもまったく亀裂が入っていなかった。これに対して、サンプル3, 4は曲げ部の外側のめっき表面に亀裂が発生しており、被覆層との密着性が損なわれることが確認された。これはZn-Al合金めっきであること、樹脂の溶融加熱のための熱処理が適切であること、樹脂の密着性が良好であることによることは明らかである。

【0035】実施例2

本発明の第2方法により2重防食ワイヤを製造した。使用した鉄線、めっき条件、第一工程のエアショットブラスト条件、使用した飽和ポリエステル樹脂は実施例1と同じにした。この第2方法では、ショットブラスト後のZn-Al合金めっき鉄線を、一次加熱として高周波加熱し、次いで飽和ポリエステル樹脂を粉体塗装し、次いで、二次加熱として雰囲気加熱を行なった。高周波加熱(一次加熱)は、線速20m/minで高周波加熱炉を通過させ、めっき表面温度290℃を得た。粉体塗装はイソフタル酸成分が15モル%共重合した固有粘度

0.9のポリエチレンイソテレフタレート重合体(平均粒径 $170\mu\text{m}$)の粉末を使用し、これを負極に帯電させ、エアにより走行中の前記高周波加熱しためっき鉄線に全周より吹付け、電氣的吸引力により $0.13\text{g}/\text{m}$ 付着させることにより行なった。雰囲気加熱(二次加熱)は、雰囲気中に空気を使用して 250°C に保持した熱風循環炉を通過させることで行い、熱風循環炉から出たワイヤを 20°C の水を満たした水槽に通過させ、巻き取った。

【0036】以上の工程により、膜厚 $100\mu\text{m}$ の飽和ポリエステル樹脂被覆層を得た。この被覆層を顕微鏡で目視したところピンホールは皆無であり、サンプリングした結果、偏肉比は1.8であった。得られた2重耐食性ワイヤを性能試験した。塩水噴霧試験：試験期間3000時間の結果は、白錆および腐れはまったくなく健全な状態であった。野外暴露試験：被覆にクロスカットの傷を入れ、それらを海岸から20mの位置にサンプルを配し、4年間暴露、の結果は、外観は光沢を維持し、め*

| 方 法 | | 被覆厚さ (μm) | | | | | | | | |
|------|---------|------------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 30 | 48 | 50 | 80 | 100 | 150 | 198 | 200 | 210 |
| 第1方法 | 被覆の状況 | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 加熱による影響 | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 第2方法 | 被覆の状況 | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 加熱による影響 | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |

【0039】この表2から第1方法および第2方法は、被覆厚さを $50\sim 200\mu\text{m}$ とした場合に最も効果的であることがわかる。

【0040】

【発明の効果】以上説明した本発明の請求項1によるときは、特定濃度範囲のZn-A1合金めっきを表面に有するため耐食性がすぐれていることに加えて、製品製作のための加工時にめっき層の剥離や亀裂が生じず、さらに、Zn-A1合金めっき層の表面に粉体塗装による熱可塑性ポリエステル樹脂被覆層を設けているため、平滑で均一な厚さの被覆層とすることができ、樹脂の高い耐侯性と強固な密着性により河川水や海水など腐食環境の厳しい場所においても十分な耐食性を発揮することができるというすぐれた効果が得られる。請求項2によれば、熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚さが $50\sim 200\mu\text{m}$ であるためピンホールがなくまた焼付け時の加熱による影響もなく、すぐれた耐侯性と密着性を発揮できるというすぐれた効果が得られる。

【0041】請求項3によれば、ワイヤの表面にアルミ濃度が $6\sim 11\%$ のZn-A1合金めっきの表面を静電粉体塗装前にあらかじめエアショットブラストするので、熱可塑性ポリエステル樹脂とめっき層との確実な密着一体化を図ることができ、そして静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させ、ついで加熱溶解して樹脂を焼付けることを行なうので、密着性がよく※50

*つきとの密着性が保持され、Zn-A1合金めっきには異常が生じていなかった。また、加工性の試験として、被覆を削らないサンプルにつきワイヤ径にて曲げを施し、ついで、実施例1と同じ手法により断面観察した。その結果、サンプルは曲げ部の外側のめっき表面にもまったく亀裂が入っていなかった。これらの結果から、第二方法もすぐれた防食性と加工性を実現できることがわかる。

【0037】第一方法と第二方法により、被覆厚さを種々にした2重耐食性ワイヤを作り、被覆厚さによる特性を試験した。その結果を下記表2に示す。表2において「加熱による影響」とは被覆厚みを変化させ、それぞれピンホールがなく外観を平滑にしたものについての巻き付け試験結果を指し、×は表面内部とも劣化、△は表面が劣化、○は表面内部とも均一を意味する。表面とは層厚の20%までの部分をさす。

【0038】

【表2】

※均一で安定した被覆層を形成することができるというすぐれた効果が得られる。請求項4によれば、一次加熱として高周波加熱を、二次加熱として雰囲気加熱を行なうので、加熱時間が短くて済み、しかも内外からの加熱により樹脂の溶解効率がよく、均一な加熱状態とすることができ、密着性、平滑性が良好で、偏肉比の少ない被覆層を形成することができるというすぐれた効果が得られる。請求項5、6によれば、ショットブラストしたものに高周波で一次加熱を行い、次いで静電粉体塗装法により熱可塑性ポリエステル樹脂を付着させたのち、雰囲気加熱により二次加熱して樹脂を焼付けるので、急速な一次加熱により熱量的な余裕が得られるため、請求項3の方法と同じ線速で被覆を行なっても、より細い線径のワイヤに対して良好な被覆を施すことができるなどのすぐれた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による2重防食ワイヤを模式的に示す拡大断面図である。

【図2】本発明の第1方法による2重防食ワイヤの製造法の工程を示す説明図である。

【図3】(a)は本発明の製造法におけるショットブラスト工程を終えたワイヤの状態を示す側面図、(b)は同じくその断面図である。

【図4】第1方法における熱可塑性ポリエステル樹脂の付着状態を模式的に示す断面図である。

【図5】同じく加熱溶融状態を模式的に示す断面図である。

【図6】同じく水冷後の状態を模式的に示す断面図である。

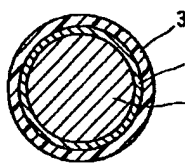
【図7】第1方法における高周波加熱と雰囲気加熱を示す説明図である。

【図8】本発明の第2方法の工程を示す説明図である。

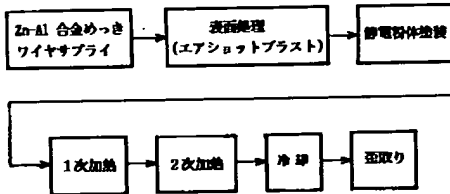
【符号の説明】

- 1 ワイヤ
- 2 Zn-Al合金めっき層
- 3 熱可塑性ポリエステル樹脂層
- 5 高周波加熱炉
- 6 雰囲気加熱炉

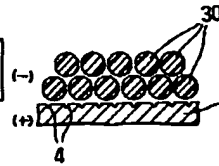
【図1】



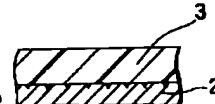
【図2】



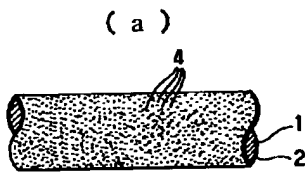
【図4】



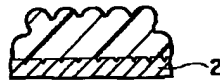
【図6】



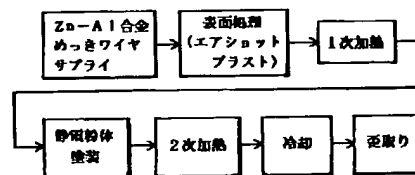
【図3】



【図5】



【図8】



【図7】

